

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-228552

(43)Date of publication of application : 12.09.1989

(51)Int.Cl.

B01J 27/188
C10G 45/08

(21)Application number : 63-054708

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.1988

(72)Inventor : TAKAHASHI YASUTO
SAKAI SHIGERU
KAWAGUCHI TOMIO

(54) CATALYST FOR HYDROGENATION TREATMENT OF HYDROCARBON AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate the activation of a hydrogenation catalyst by depositing not less than one water-soluble compound of Mo and W and the VIII group metal, phosphoric acid, mercaptocarboxylic acid and ammonium salt on an inorganic oxide catalyst support.

CONSTITUTION: A catalyst support consisting of inorganic oxide is impregnated with an aqueous solution of at least one water-soluble compound of Mo and W and the VIII group metal of the periodic table and an aqueous solution of phosphoric acid separately or simultaneously and then dried. This dried product is thereafter impregnated with a solution containing at least one of mercaptocarboxylic acid, an alkali metal salt thereof, alkaline earth metal salt and ammonium salt to thereby form a hydrogenation catalyst for hydrocarbon. Co and Ni are preferable as the VIII group metal and mercaptoacetic acid and/or mercaptopropionic acid as the mercaptocarboxylic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2575168号

(45) 発行日 平成9年(1997)1月22日

(24) 登録日 平成8年(1996)10月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/188			B 0 1 J 27/188	M
C 1 0 G 45/08		9547-4H	C 1 0 G 45/08	B

請求項の数9 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-54708
(22) 出願日 昭和63年(1988)3月8日
(65) 公開番号 特開平1-228552
(43) 公開日 平成1年(1989)9月12日

(73) 特許権者 999999999
住友金属鉱山株式会社
東京都港区新橋5丁目11番3号
(72) 発明者 高橋 康人
千葉県習志野市鷺沼台2-1-10
(72) 発明者 酒井 茂
千葉県市川市中国分3-18-35
(72) 発明者 川口 富男
千葉県船橋市松ヶ丘1-37-9
(74) 代理人 弁理士 山本 正緒

審査官 野田 直人

(56) 参考文献 特開 平1-224048 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 炭化水素の水素化処理用触媒及びその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モリブデン、タングステン及び第8族金属の水溶性化合物のうちの少なくとも一種及びリン酸と、メルカプトカルボン酸、メルカプトカルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩のうちの少なくとも一種とが、無機酸化物担体に、担持せしめられていることを特徴とする炭化水素の水素化処理用触媒。

【請求項2】 第8族金属がCo、Niの少なくとも一つである請求項1に記載の炭化水素の水素化処理用触媒。

【請求項3】 メルカプトカルボン酸がメルカプト酢酸及び／又はメルカプトプロピオン酸である請求項1又は2に記載の炭化水素の水素化処理用触媒。

【請求項4】 無機酸化物担体に、モリブデン、タングステン、第8族金属の水溶性化合物のうちの少なくとも一

2

種と、リン酸とを水溶液として別々に又は同時に含浸した後乾燥し、次に該乾燥物にメルカプトカルボン酸、メルカプトカルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩のうちの少なくとも一種を含む溶液を含浸することを特徴とする炭化水素の水素化処理用触媒の製造方法。

【請求項5】 第8族金属がCo、Niの少なくとも一つである請求項4に記載の炭化水素の水素化処理用触媒の製造方法。

10 【請求項6】 メルカプトカルボン酸がメルカプト酢酸及び／又はメルカプトプロピオン酸である請求項4又は5に記載の炭化水素の水素化処理用触媒の製造方法。

【請求項7】 無機酸化物担体に、モリブデン、タングステン、第8族金属の水溶性化合物のうちの少なくとも一種及びリン酸と、メルカプトカルボン酸、メルカプトカ

ルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩の少なくとも一種を含む溶液を含浸することを特徴とする炭化水素の水素化処理用触媒の製造方法。

【請求項8】第8族金属がCo、Niの少なくとも一つである請求項7に記載の炭化水素の水素化処理用触媒の製造方法。

【請求項9】メルカプトカルボン酸がメルカプト酢酸及び／又はメルカプトプロピオン酸である請求項7又は8に記載の炭化水素の水素化処理用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は活性化処理が容易な炭化水素油の水素化処理用触媒及びその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

炭化水素油を水素の存在で水添、脱硫、脱窒素、分解等を行なう所謂水素化処理には、アルミナ、シリカ、アルミナ、チタニア等の無機酸化物担体に、周期律表第6族金属及び第8族金属から選ばれる少なくとも一種の金属を水素化活性成分として担持せしめた触媒が用いられ、第6族金属としてはMo及びW、第8族金属としてはCo及びNiがよく用いられている。

これらの金属は通常酸化物態で担持されており、そのまゝでは活性がないため水素化処理反応に供するには酸化物から硫化物態に変換して活性化する予備硫化が必要である。

この予備硫化は従来、炭化水素油の水素化処理を行なう反応器に触媒を充填した後、この触媒層に硫化剤を水素と共に通過せしめて行なうのが一般的である。予備硫化の操作条件は、水素化処理プロセスによつて又使用する硫化剤によつて種々異なるが、硫化水素による場合は水素中に0.5～5容量%程度含有せしめ、これを触媒1ℓ当たり標準温度、圧力に換算して1000～3000ℓ、温度180℃以上（通常は250℃以上）で行なつており、二硫化炭素、ノルマルブチルメルカプタン、硫化ジメチル、二硫化ジメチル等を用いる場合はこれらを軽質炭化水素油で希釈して供し、温度250～350℃、圧力20～100kg/cm²、液空間速度0.5～2hr⁻¹、水素／油比200～1000Nl/ℓで行なっている。

このような予備硫化操作を行なつた後、実際に処理すべき原料油に切り替え、水素化処理操作が開始される。

ところで上記予備硫化操作は以後の水素化処理の成否を左右するので、使用資材の適切な選択と慎重な操作が要求される。例えば希釈剤を用いた場合、希釈剤にオレフィン類が含有されていると、重合生成物が触媒を被毒するために、オレフィン類を含有しない炭化水素油を用いる必要があり、又粘性が高いと、触媒表面の湿潤効果が乏しく重質油では不適当なため、結局軽質油を用いざるを得ない。このような軽質油の使用はコスト高を招く。又、触媒金属が高温で水素と反応して還元されると

不働態化するので、これを防止するため硫化剤を多めに用いる必要があり、硫化剤と水素の割合を適正に維持しなければならない。更にこのような予備硫化は数日間に亘つて行なうのが通常であるが、この操作は一時的なものであるため、自動化されていないことが多く通常と異なる煩雑な操作が要求されるため、操作員の負担が極めて大きい。このため予備硫化を省略するか少なくとも操作の煩雑さを軽減することが課題になっていた。

最近に至り、このような要請に応え得る方法が提案された。

その方法は活性金属が担持された触媒に一般式R-S(n)-R' (nは3～20の整数、R,R'は水素原子、又は1分子当たり1～150個の炭素原子を有する有機基)で表わされる多硫化物を含浸せしめ、水素ガスの不存在下、65～275℃、0.5～70バールの圧力下で前記触媒を熱処理するものである（特開昭61-111144号公報）。この方法に依れば触媒に含浸された多硫化物が熱処理によつて活性金属を硫化するので、反応器内で予備硫化する場合は、硫化剤及び希釈剤が不要となるため操作が容易になり、又反応器外での予備硫化も可能で、その場合は予備硫化した触媒を反応器に充填すれば直ちに水素化処理操作を開始できる。

上記多硫化物の使用量は、後で触媒中の活性金属酸化物（例えばNiO、MoO₃）全体を硫化する為に必要な化学量論量であり、適切な有機溶媒に希釈して触媒に含浸する。従つて、活性金属担持量の多い触媒に含浸する場合には、高濃度の上記多硫化物溶液を用いることが必要となる。ところが上記多硫化物は高粘度であるために、高濃度溶液では触媒細孔内部への浸透が困難になるという問題がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は上記した方法よりも更に簡易、安価に、そのまゝ水素化処理に使用できる炭化水素の水素化処理用触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はこの目的を達するために、モリブデン、タングステン、第8族金属の水溶性化合物のうちの少なくとも一種及びリン酸と、メルカプトカルボン酸、メルカプトカルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩のうちの少なくとも一種とを、無機酸化物担体に担持せしめた炭化水素の水素化処理用触媒、及び無機酸化物担体に、モリブデン、タングステン、第8族金属の水溶性化合物のうちの少なくとも一種とリン酸とを水溶液として別々に又は同時に含浸した後乾燥し、次に該乾燥物にメルカプトカルボン酸、メルカプトカルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩のうち少なくとも一種を含む溶液を含浸せしめる炭化水素油の水素化処理用触媒製造方法と、無機物担体に、モリブデン、タングステン、第8族金属の水溶性化合物のうちの少なくとも一種及びリン酸と、メル

カプトカルボン酸、メルカプトカルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩のうちの少なくとも一種を含む溶液を含浸せしめる炭化水素油の水素化処理用触媒の製造方法を提供するものである。

従来より良く知られているように無機酸化物担体としては、多孔性のアルミナ、シリカーアルミナ、チタニア等が挙げられ、特にアルミナ又はシリカーアルミナが代表的なものである。

又、従来から知られているように活性金属としてのMo及び／又はWの水溶性化合物としては、モリブデン酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウムを好ましい例として挙げることができる。同様に周期律表第8族金属としてはCo及び／又はNiが好ましく、その水溶性原料としては硝酸コバルト、炭酸コバルト、硝酸ニッケル、炭酸ニッケルを好ましい例として挙げることができる。これらは単独で或いは混合して用いられる。三酸化モリブデン、三酸化タングステンはアンモニアガスを用いてモリブデン酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウム水溶液として用いることができる。これら水溶性化合物は、メルカプトカルボン酸及びその塩とで加熱により水素化脱硫反応において高活性を示す MoS_2 、 WS_2 、 CoS 、 NiS のような硫化物を形成するものである。

リンも又従来から知られている活性物質であるが、本発明の触媒においても有用で、含浸する形態としてはリン酸が適している。このリン酸は上記水溶性化合物とは別の水溶液として含浸せしめても良いし、該水溶性化合物と共に含浸液を用いて同時に含浸せしめても良い。この同時含浸の場合はリン酸の含有量が増すに従って液粘性が増し、含浸しにくくなる。

この為この方法による場合は触媒中に P_2O_5 として8重量%担持するのがほぼ限度である。

メルカプトカルボン酸としては、メルカプト酢酸(HSCH_2COOH)、 β -メルカプトプロピオン酸($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)など好ましい例として挙げることができる。

又、メルカプトカルボン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩も使用できるが、水素化反応に触媒毒となる物質を残さない金属イオンフリーの酸型及びアンモニウム塩型が好ましい。

一般に炭化水素油の水素化処理用触媒の製造方法は、無機酸化物担体に活性金属としての周期律表第6族金属成分及び／又は第8族金属成分の水溶液を含浸し、乾燥次いで焼成という工程から構成される。

本発明では、上記工程中の活性金属の水溶性化合物及びリン酸を別々に又は同時に含浸した後の乾燥物にそのまま、メルカプトカルボン酸及び／又はその塩の溶液を含浸法により担持させるか、又は無機酸化物担体に、活性金属の水溶性化合物及びリン酸と、メルカプトカルボン酸及び／又はその塩とを含有する溶液を含浸法により担持させる。このような方法によれば、触媒製造工程に新たな工程を付加する必要もなく、又従来行なわれている

焼成工程が不要となるので熱エネルギー的に有利である。メルカプトカルボン酸及び／又はその塩を溶解する溶媒としては水を使用することが最も経済的である。同様に活性金属の水溶性化合物及びリン酸とメルカプトカルボン酸及び／又はその塩との溶液も水溶液を使用することが最も経済的である。

メルカプトカルボン酸及びその塩の使用量は、モリブデン、タングステン、第8族金属が水素化反応において高活性を示す硫化物形態(例えば MoS_2 、 WS_2 、 CoS 、 NiS)を形成するに必要な硫黄量の1~3当量倍が好ましい。使用量がこれ以下では活性の低下を招き、又これ以上を使用してもそれほど活性の向上が望める訳ではないので不経済である。

本発明で調製された触媒は、一般に使用した溶媒を乾燥除去した後に反応塔に充填され炭化水素油の水素化処理に供される。溶媒は反応塔に入れてから乾燥除去しても良い。

本発明では、乾燥後の触媒に格別の処理を施す必要はなく、乾燥後の触媒は直ちに炭化水素油の水素化処理を行なうことができる。

〔作用〕

本発明で調製された触媒は、炭化水素油の水素化脱硫反応において従来技術によつて硫化された触媒よりも優れた活性を示す。その理由は定かではないが、メルカプトカルボン酸及びその塩がモリブデン、タングステン、第8族金属の水溶性化合物と溶解性の配位化合物を形成し、無機酸化物担体に高分散状態で担持されることによるためと考えられる。そのときリン酸は生成する金属硫化物の活性に寄与するのではないかと考えられる。

〔実施例〕

以下本発明の実施例及び比較例を示す。

実施例1

比表面積 $280\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.75\text{ml}/\text{g}$ の γ -アルミナ担体 100g に、 MoO_3 29.0g 、炭酸ニッケル(Ni含有量43.3wt%) 10.5g 、85%リン酸 16.5g 及び水から調製した含浸液 80ml を含浸し、 110°C で16時間乾燥した。次に該乾燥物 40g にメルカプト酢酸($d=1.33$) 20.3g を全量含浸した後 110°C で16時間乾燥し触媒Aを得た。

触媒Aの金属含有量はモリブデンが MoO_3 に換算して20重量%、ニッケルが NiO に換算して4重量%、リンが P_2O_5 に換算して7重量%であり、メルカプト酢酸の使用量はMo、Niが MoS_2 、 NiS になるのに必要な硫黄の理論量に換算して1.5倍であつた。

同様に前記担体各 100g に MoO_3 27.4g 又は 26.7g 、炭酸ニッケル 10.0g 又は 9.7g 、リン酸 6.5g 又は 2.2g 及び水から調製した含浸液 80ml を含浸し、 110°C で16時間乾燥した。次にこの乾燥物各 40g にメルカプト酢酸 20.8g 又は 21.3g を全量含浸した後 100°C で16時間乾燥し、触媒B、Cを得た。

触媒B、Cの金属含有量は、モリブデンが MoO_3 に換算

して20重量%、ニッケルがNiOに換算して4重量%、リンが P_2O_5 に換算してそれぞれ3重量%、1重量%であり、メルカプト酢酸の担持量はMo、Niが MoS_2 、 NiS になるのに必要な硫黄の理論量に換算して両触媒とも1.5倍であった。

実施例2

比表面積280 m^2/g 、細孔容積0.67ml/gの γ -アルミナ担体50gに、 MoO_3 12.5g、炭酸コバルト（Co含有量49.1重量%）4.5g、85%リン酸6.8g及び水から調製した含浸液を含浸し、110°Cで16時間乾燥した。次に該乾燥物全量にメルカプト酢酸34.3g全量を含浸した後、100°Cで16時間乾燥し、触媒Dを得た。

触媒Dの金属含有量はモリブデンが MoO_3 に換算して18重量%、コバルトがCoに換算して4重量%、リンが P_2O_5 に換算して6重量%であり、メルカプト酢酸の使用量はMo、Coが MoS_2 、 CoS になるのに必要な硫黄の理論量に換算して1.5倍であった。

同様に前記担体各50gに MoO_3 12.0g又は11.7g、炭酸コバルト4.3g又は4.2g、リン酸3.3g又は1.1g及び水から調製した含浸液を含浸し、110°Cで16時間乾燥後、メルカプト酢酸32.9g又は32.0gを全量含浸した後100°Cで16時間乾燥して触媒E、Fを得た。

触媒E、Fの金属含有量はモリブデンが MoO_3 に換算して18重量%、コバルトがCoに換算して4重量%、リンが P_2O_5 に換算してそれぞれ3重量%、1重量%であり、メルカプト酢酸の使用量はMo、Coが MoS_2 、 CoS になるのに必要な硫黄の理論量に換算して両触媒とも1.5倍であった。

実施例3

〔活性評価〕

実施例1及び2で調製された触媒A、B、C、D、E、Fを用いて、クエート常圧軽油の水素化脱硫反応を行なった。反応に用いた常圧軽油の性状は次の通りであった。

比重（15/4°C）	0.848
硫黄（重量%）	1.61
窒素（重量ppm）	157
蒸留性状（初留点、°C）	211
蒸留性状（50vol%、°C）	340
蒸留性状（終点、°C）	406

反応は流通式反応装置を用いて次の反応条件で行なった。

触媒量	3ml
原料油液空間速度	2.0hr ⁻¹
反応圧力（水素圧）	30kg/cm ²
水素／油比	300Nl/ℓ
通油時間	8hrs
反応温度	330°C

処理油は2時間毎にサンプリングし硫黄含有量を測定し、脱硫率を求めた。4時間目、6時間目、8時間目に

サンプリングした処理油の硫黄含有量から求めた脱硫率の平均値を第1表及び第2表に示す。

比較例

実施例1におけるメルカプト酢酸を担持する前のそれぞれの乾燥物を500°Cで2時間焼成した後、n-ブチルメルカプタンを混合したクエート常圧軽油により硫化（又は予備硫化）処理し反応に供した。

〔硫化処理〕

硫化油	3重量% n-ブチルメルカプタン／クエート常圧軽油
触媒量	3ml
原料油液空間速度	2.0hr ⁻¹
反応圧力	30kg/cm ²
反応温度	316°C
水素／油比	300Nl/ℓ
通油時間	8hrs

〔活性評価〕

活性評価の条件は、実施例3と全く同じである。4時間目、6時間目、8時間目にサンプリングした処理油の硫黄含有量から求めた脱硫率の平均値を第1表及び第2表に示した。

第1表 Mo/Ni/P系触媒

触媒	A	B	C
P_2O_5 担持量（重量%） ¹⁾	7	3	1
脱硫率（%）	95.9	95.0	93.9
n-BM硫化の脱硫率（%） ²⁾	73.5	76.5	81.2

第2表 Mo/Co/P系触媒

触媒	D	E	F
P_2O_5 担持量（重量%） ¹⁾	6	3	1
脱硫率（%）	92.8	93.6	92.5

1) メルカプト酢酸を担持する前の濃度

2) 3重量%n-ブチルメルカプタン／クエート常圧軽油を用いた硫化法。

メルカプト酢酸を含浸した触媒はA、B、C共に3重量%のn-ブチルメルカプタンを混合したクエート常圧軽油を用いて硫化した触媒より高活性を示す。

Mo/Ni/P系の触媒ではリンの担持量を増すほど活性が高く、 P_2O_5 に換算して7重量%担持した触媒が最も良好であることを示している。

一方Mo/Co/P系の触媒ではリンの担持量が P_2O_5 に換算して3重量%のときに最も良好な脱硫率が得られることを示している。

〔発明の効果〕

本発明によれば、従来技術の硫化法よりも簡略化された操作で、優れた性能を有する炭化水素油の水素化処理用触媒を従来より安価に得ることができる。